

Liq. water softener compsns. - contg. alkali metal or poly:carboxylate salt, water-soluble alcohol and surfactant opt. with phosphonic acid

Patent number: DE4122490
Publication date: 1993-01-07
Inventor: POETHKOW JOERG (DE); UPADEK HORST DR (DE)
Applicant: HENKEL KGAA (DE)
Classification:
- **International:** C02F5/10; C11D3/37; D06F39/08; D06L1/12
- **European:** C02F5/10; C02F5/12
Application number: DE19914122490 19910706
Priority number(s): DE19914122490 19910706

Report a data error here

Abstract of DE4122490

Ready made liq. water softener comprises (by wt.) 10-40% alkali and/or NH₄ salt of a polycarboxylic acid (I), 0.1-5% mono- or poly-hydric, water-soluble alcohol (II); 0.1-5% surfactant (III) and opt. at least one of 0.5-2% phosphonic acid; 0.001-0.1% dye and/or 0.01-1% perfume oil, with the balance water. (I) is pref 15-20%; (II) 0.5-2%; (III) 0.1-0.5%; dye 0.001-0.01% and perfume 0.01-1%. (I) is a homo- or copolymer contg. at least one of (meth)acrylic acid; maleic acid or anhydride; itaconic acid and citraconic acid, opt. with up to 30 mole% (meth)acrylamide and/or methacrylamidepropane sulphononic acid. USE/ADVANTAGE - The compsn. is esp. used to stabilise water hardness during domestic clothes washing. It is added to the wash liquor at 0.05-1.5 g per g of washing compsn., before, during or after adding the washing compsn. The addn. of (II) and (III) solubilises the water insoluble components (perfume and dye) so well that no phase sepn. occurs on storage

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 41 22 490 A 1

51 Int. Cl.⁵:
C 02 F 5/10
C 11 D 3/37
D 06 L 1/12
D 06 F 39/08

21 Aktenzeichen: P 41 22 490.6
22 Anmeldetag: 6. 7. 91
43 Offenlegungstag: 7. 1. 93

DE 41 22 490 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Poethkow, Jörg, 4000 Düsseldorf, DE; Upadek,
Horst, Dr., 4030 Ratingen, DE

54 Flüssiger konfektionierter Wasserenthärter

57 Für einen flüssigen konfektionierten Wasserenthärter wird die folgende Rezeptur vorgeschlagen:

- 10 bis 40 Gew.-% eines Alkali- und/oder Ammoniumsalzes einer Polycarbonsäure;
- 0,1 bis 5 Gew.-% eines ein- oder mehrwertigen wasserlöslichen Alkohols;
- 0,1 bis 5 Gew.-% eines Tensids sowie gewünschtenfalls
- 0,5 bis 2 Gew.-% einer Phosphonsäure und/oder
- 0,001 bis 0,1 Gew.-% Farbstoffe und/oder
- 0,01 bis 1 Gew.-% Parfümöle und
- als Rest ad 100 Gew.-% Wasser.

DE 41 22 490 A 1

Die Erfindung betrifft einen flüssigen konfektionierten Wasserenthärter, vorzugsweise für den Haushaltsgebrauch im Zusammenhang mit Wasch- und Reinigungsverfahren. Der Wasserenthärter enthält als Hauptbestandteil Polycarbonsäuren, die als Alkalisalze insbesondere als Natriumsalze vorliegen.

Es ist seit vielen Jahren bekannt, Polycarbonsäuren zur Stabilisierung von Wasserhärte einzusetzen. Als Mechanismus dieses Stabilisierungseffektes wird angenommen, daß die Polycarbonsäuren das Auskristallisieren der Härtebildner dadurch verhindern, daß sie sich an die Oberflächen wachsender Kristallite anlagern und so Beläge an Heizspiralen, Rohren und Kesselwänden verhindern. Aus dem älteren Stand der Technik sei hier verwiesen auf US 32 93 152, US 36 65 035, US 40 08 164 und DE 16 42 462 für Derivate der Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure. Weiterhin verwiesen sei auf DE 21 59 127, DE 24 12 926, DE 25 18 880, DE 27 32 628 und DE 24 05 192, betreffend Derivate des Maleinsäureanhydrids. Erwähnt seien auch US 40 01 161 und US 34 92 240, betreffend Acrylamidcopolymeren.

Es ist auch bekannt, Polycarbonsäuren als Gerüststoffs-substanzen und Inkrustationsinhibitoren in Wasch- und Reinigungsmitteln einzusetzen. So schlägt beispielsweise das europäische Patent 76 992 Copolymeren aus ungesättigten Monocarbonsäuren, Dicarbonsäuren und aus Monomeren ohne Säurefunktion für diesen Einsatzzweck vor. Eine entsprechende Waschmittelmischung mit solchen Polycarbonsäuren ist beispielsweise in EP 1 310 beschrieben. Weiter genannt sei das europäische Patent 25 551, das die Verwendung von Copolymerisaten als Inkrustierungsinhibitoren in Waschmitteln beschreibt, die bezogen auf das Gewicht der Polymerisate, 40 bis 90% Methacrylsäure oder Acrylsäure und 60 bis 10% Maleinsäure enthalten bzw. deren Alkali- oder Ammoniumsalze.

Bekannt ist weiterhin, derartige Polycarbonsäuren mit anderen Substanzen zu kombinieren. So beschreibt US-Patent 40 62 796 die Kombination einer Polyacrylsäure vom Molgewicht 1000 bis 10 000 mit einem Kationtensid. Das Produkt soll zur Ölförderung eingesetzt werden.

Schließlich ist die Kombination von Polycarbonsäuren mit Diphosphonsäuren oder anderen Komplexbildnern, meist für das Einsatzgebiet Brauchwasserbehandlung, in den folgenden Patenten beschrieben: DE 18 15 940, DE 18 06 594 und DE 19 03 165 sowie DE 24 57 583.

Es sind auch Wasserenthärter bekannt, die in Haushalten zusammen mit Waschmitteln eingesetzt werden. Derartiger Wasserenthärter werden bisher ausschließlich oder zumindest überwiegend als Festprodukte angeboten und enthalten neben Zeolith NaA oder Pentanatriumtripolyphosphat meist kleine Mengen an nichtionischen Tensiden, Natriumsulfat und teilweise die Natriumsalze der Polycarbonsäuren.

Vor dem Hintergrund dieses Standes der Technik war es Aufgabe der Erfindung, einen flüssigen Wasserenthärter für den Gebrauch im Zusammenhang mit Wasch- und Reinigungsmitteln bereitzustellen. An die Rezepturen derartiger Wasserenthärter ist die Anforderung zu stellen, daß sie wasserunlösliche Substanzen wie Parfümöle oder wasserunlösliche Farbstoffe so gut solubilisieren können, daß bei der Lagerung keine Phasentrennung auftritt.

Selbst wenn es daher für den Fachmann vorhersehbar

gewesen sein mag, daß die Alkali- oder Ammoniumsalze von Polycarbonsäuren als Wasserenthärter, d. h. Härtestabilisatoren einsetzbar sind, so war es doch überraschend, daß der Zusatz von Kationtensiden und ein- oder mehrwertigen Alkoholen in kleinen Mengen geeignet ist, ein derartiges Solubilisierungsvermögen zu bewirken und dadurch einen konfektionierten, d. h. Farbstoffe und Parfümöle enthaltenden Wasserenthärter zu schaffen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein konfektionierter flüssiger Wasserenthärter, enthaltend 10 bis 40 Gew.-% eines Alkali- und/oder Ammoniumsalzes einer Polycarbonsäure, 0,1 bis 5 Gew.-% eines ein- oder mehrwertigen wasserlöslichen Alkohols, 0,1 bis 5 Gew.-% eines Tensids sowie gewünschtenfalls 0,5 bis 2 Gew.-% einer Phosphonsäure und/oder 0,001 bis 0,1 Gew.-% Farbstoffe und/oder 0,01 bis 1 Gew.-% Parfümöle und als Rest ad 100 Gew.-% Wasser.

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht der flüssige konfektionierte Wasserenthärter aus all diesen Komponenten. Bevorzugt können flüssige konfektionierte Wasserenthärter sein, die aus 15 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 20 Gew.-%, des Alkali- und/oder Ammoniumsalzes einer Polycarbonsäure, 0,5 bis 2 Gew.-% ein- oder mehrwertigem Alkohol, 0,1 bis 0,5 Gew.-% Tensid, insbesondere Kationtensid, 0,001 bis 0,01 Gew.-% Farbstoff und 0,001 bis 1 Gew.-% Parfümöl bestehen, wobei gewünschtenfalls noch 0,05 bis 2 Gew.-% einer Phosphonsäure enthalten sein können.

Bei der in den erfindungsgemäßen flüssigen Wasserenthärtern eingesetzten Polycarbonsäure handelt es sich vorzugsweise um Homo- oder Copolymeren aus einem der folgenden Monomeren: Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Crotonsäure und/oder Citraconsäure, wobei auch andere Monomere mit einem Anteil (Mol-%) von bis zu 30% enthalten sein können. Derartige andere Monomeren sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Methacrylamidpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure oder auch Methylacrylat.

In den erfindungsgemäßen Wasserenthärtern liegen die Polycarbonsäure in Form ihrer Alkali- und/oder Ammoniumsalze vor. So beispielsweise als Natriumsalz, Ammoniumsalz oder als Salz des Triethanolamins.

Bevorzugt sind Polycarbonsäuren aus Acrylsäure und Maleinsäure im Molverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9. Das Molekulargewicht der bevorzugten Copolymeren beträgt 5000 bis 100 000, vorzugsweise 50 000 bis 90 000. Soweit technisch verfügbar, kann der Fachmann auch kürzerkettige Produkte einsetzen, längerkettige sind weniger bevorzugt. Zur Herstellung entsprechender Polycarbonsäuren sei auf die europäische Offenlegungsschrift 75 820 verwiesen, die die Herstellung von Produkten mit einem Dicarbonsäuregehalt (Gewichtsprozent) von 10 bis 60 und einem Monocarbonsäureanteil von 90 bis 40 Gew.-%, gewünschtenfalls in Gegenwart weiterer Carboxylgruppen-freier Monomeren in Wasser beschreibt. Ein technisches Herstellungsverfahren für derartige Produkte wird in der europäischen Patentanmeldung 1 06 110 beschrieben. Die gemäß diesen beiden Patentanmeldungen erhaltenen Produkte sind erfindungsgemäß besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind auch die Maleinsäure-reichen Produkte, hergestellt nach der Lehre der deutschen Patentanmeldung 32 13 296. Auch nach der Lehre dieser Patentanmeldung wird in Wasser polymerisiert.

Als Konfektionierungshilfsmittel enthalten die erfin-

dingungsgemäßen Wasserenthärter ein- oder mehrwertige Alkohole. Weiterhin bevorzugt sind hier Alkohole mit 1 bis 6 C-Atomen und bis zu 4 Hydroxylgruppen. Weiterhin bevorzugt sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin, Diglycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und/oder Pentaerythrit. Unter all diesen Alkoholen ist das Glycerin besonders bevorzugt.

Als weiteren Bestandteil enthalten die konfektionierten flüssigen Wasserenthärter ein oder mehrere Tenside in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Eingesetzt werden können nichtionische, anionische oder kationische Tenside. Die hier geeigneten nichtionischen oder anionischen Tenside sind dem Waschmittelfachmann bekannt. Es sind die in festen oder flüssigen Waschmitteln üblicherweise eingesetzten Stoffe, also die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Alkohole oder die Alkylpolyglykoside als nichtionische Tenside und langkettige Sulfate oder Sulfonate als anionische Tenside sowie auch Seifen bevorzugt.

Für den speziellen Anwendungszweck geeignete kationische Tenside sind die auf dem Tensidgebiet üblichen Tetraalkylammoniumsalze, d. h. Ammoniumsalze mit 4 Alkylsubstituenten, von denen einer oder höchstens zwei langkettig sind (12 bis 24 C-Atome, vorzugsweise 16 bis 18 C-Atome) und die restlichen drei Alkylsubstituenten Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise einen oder zwei C-Atomen enthalten oder eine Benzylgruppe darstellen.

Die erfindungsgemäßen flüssigen Wasserenthärter können weiterhin Phosphonsäuren enthalten. Unter Phosphonsäuren werden hier komplexbildende Phosphonsäuren verstanden. Geeignet sind beispielsweise die Alkan-1,1-diphosphonsäuren, die zumindest in 1-Stellung noch Hydroxy- oder Aminogruppen tragen können und auch ansonsten noch mit einer Hydroxy- oder Aminogruppe substituiert sein können. Bevorzugt sind hier beispielsweise die Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäuren, die in 2-Stellung eine Amino- oder Hydroxylgruppe tragen können, die entsprechende Verbindung mit einer Aminogruppe in 1-Stellung und die analogen Säuren, die sich vom Propan, Butan, Pentan, oder Hexan ableiten, wobei die Substituenten jeweils am ersten und letzten Kohlenstoff der unverzweigten Alkylgruppe angebracht sein sollten.

Die erfindungsgemäßen Wasserenthärter können weiterhin Farbstoffe enthalten. Gedacht ist hier an die auf dem Waschmittelgebiet üblichen Farbstoffe, wie sie beispielsweise in Flüssigwaschmitteln eingesetzt werden.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Wasserenthärter auch Parfümöle enthalten. Auch bei der Auswahl geeigneter Parfümöle wird sich der Fachmann an das auf dem Gebiet der Flüssigwaschmittel bestehende Wissen anlehnen. Durch die Solubilisierungsfähigkeit des konfektionierten flüssigen Wasserenthärters, die auf die Bestandteile ein- oder mehrwertiger wasserlöslicher Alkohole im Zusammenhang mit den Tensiden, insbesondere Kationentensiden, zurückzuführen sein dürfte, besteht bezüglich der Parfümöle in weitesten Grenzen Rezepturfreiheit, da eine Phasentrennung auch bei Lagerung vermieden wird.

Die erfindungsgemäßen konfektionierten flüssigen Wasserenthärter werden bevorzugt zum Enthärten von Waschwasser genauer zur Härtestabilisierung im Waschwasser eingesetzt. Sie können bei Hand- oder Maschinenwaschprogrammen zusammen mit Waschmitteln, insbesondere Flüssigwaschmitteln, zugegeben

werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Textilwaschverfahren, bei dem man zu Beginn des Waschgangs vor, während und nach der Waschmittelzugabe den flüssigen konfektionierten Wasserenthärter in einer Menge von 0,05 bis 1,5 g/g Waschmittel zur Waschlösung zugeibt und den Waschgang in üblicher Weise durchführt. Daneben kann der erfindungsgemäße flüssige Wasserenthärter aber auch bei Reinigungsvorgängen im Haushalt eingesetzt werden oder bei gewerblichen Wasch- oder Reinigungsvorgängen, insbesondere dann, wenn nur Wasser hoher Härte zur Verfügung steht.

Beispiele

Beispiel 1

Ein flüssiger Wasserenthärter wurde hergestellt aus:
22,5 Gew.-% Copolymer aus Maleinsäure und Acrylsäure (ca. 60 Gew.-% Maleinsäure) als Natriumsalz;
1 Gew.-% Glycerin;
0,25 Gew.-% Cetyltrimethylammoniumchlorid;
0,1 Gew.-% einer gängigen Parfümölmischung und
0,0006 Gew.-% Farbstoff;
Rest Wasser.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde ein zweiter flüssiger Enthärter hergestellt, der nur 22,5 Gew.-% der in Beispiel 1 genannten Polycarbonsäure enthielt.

Vergleichsbeispiel 2

Ein fester Wasserenthärter wurde hergestellt aus
60 Gew.-% Zeolith NaA;
10 Gew.-% der in Beispiel 1 genannten Polycarbonsäure als Natriumsalz;
1,5 Gew.-% Talgfettalkohol, modifiziert mit 5 Mol Ethylenoxid;
12 Gew.-% Natriumsulfat.

Beispiel 2: Waschversuche

Baumwollgewebe wurde bei 90°C 25mal in einer haushaltsüblichen Waschmaschine gewaschen. Die Dosierung betrug 140 g eines üblichen Waschmittels und 63,4 g fester Wasserenthärter bzw. 120 g flüssiger konfektionierter Wasserenthärter. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten:

Remission nach einer Lippenstiftanschmutzung, gemessen nach der 1. Wäsche:

58,1 fester Wasserenthärter;

62,6 flüssiger Wasserenthärter.

Remission nach einer Make up-Anschmutzung:

64,1 fester Wasserenthärter;

67,8 flüssiger Wasserenthärter.

Nach 25 Wäschen wurden die Gewebe verbrannt. Der Ascherückstand (vorwiegend Wasserhärte) betrug im Falle des festen Wasserenthärters 2,02%, im Falle des flüssigen Wasserenthärters nur 0,79%.

Patentansprüche

1. Konfektionierter flüssiger Wasserenthärter, enthaltend

— 10 bis 40 Gew.-% eines Alkali- und/oder

Ammoniumsalzes einer Polycarbonsäure;

- 0,1 bis 5 Gew.-% eines ein- oder mehrwertigen wasserlöslichen Alkohols;
- 0,1 bis 5 Gew.-% eines Tensid sowie gewünschtenfalls
- 0,5 bis 2 Gew.-% einer Phosphonsäure und/oder
- 0,001 bis 0,1 Gew.-% Farbstoffe und/oder
- 0,01 bis 1 Gew.-% Parfümöle und
- als Rest ad 100 Gew.-% Wasser.

2. Konfektionierter flüssiger Wasserenthärter nach Anspruch 1, bestehend aus

- 15 bis 20 Gew.-% des Alkali- und/oder Ammoniumsalzes einer Polycarbonsäure;
- 0,5 bis 2 Gew.-% eines ein- oder mehrwertigen Alkohols;
- 0,1 bis 0,5 Gew.-% eines Tensids;
- 0,001 bis 0,01 Gew.-% Farbstoff;
- 0,01 bis 1 Gew.-% Parfümöl und gewünschtenfalls
- 0,05 bis 2 Gew.-% einer Phosphonsäure sowie
- Wasser ad 100 Gew.-%.

3. Konfektionierter flüssiger Wasserenthärter nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure ein Homo- oder Copolymer aus zumindest einem der folgenden Monomeren ist:

Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, wobei auch noch bis zu 30 Mol.-% eines der folgenden Monomeren enthalten sein kann: Acrylamid, Methacrylamid und/oder Methacrylamidopropan-sulfonsäure.

4. Konfektionierter flüssiger Wasserenthärter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure ein Copolymer aus Acrylsäure und Maleinsäure im Molverhältnis 9 : 1 bis 1 : 9 mit einem Molekulargewicht von 5000 bis 100 000 darstellt, vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 50 000 bis 90 000.

5. Konfektionierter flüssiger Wasserenthärter nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrwertiger Alkohol ein Alkohol mit 1 bis 6 C-Atomen und bis zu 4 Hydroxylgruppen enthalten ist.

6. Konfektionierter flüssiger Wasserenthärter nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als ein- oder mehrwertiger Alkohol einer oder mehrerer der folgenden Alkohole enthalten sind: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin, Diglycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und/oder Pentaerythrit.

7. Konfektionierter flüssiger Wasserenthärter nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphonsäuren Alkan-1,1-diphosphonsäuren eingesetzt werden, die zumindest in 1-Stellung noch Hydroxy- oder Aminogruppen tragen.

8. Textilwaschverfahren unter Verwendung eines konfektionierten flüssigen Wasserenthärters nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man zu Beginn des Waschgangs vor, während oder nach der Waschmittelzugabe den flüssigen konfektionierten Wasserenthärter in einer Menge von 0,05 bis 1,5 g/g Waschmittel zu der Waschflotte zugibt und den Waschgang in üblicher Weise durchführt.